

## **ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ОБЪЕМНОЙ УСАДКИ И НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

**А.Н. Трофимов<sup>1</sup>, исполнительный директор, Н. В. Апексимов<sup>2,@</sup>,  
ассистент, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>2</sup>, заведующий кафедрой,  
Ю.С. Прохорова<sup>1</sup>, инженер**

<sup>1</sup>ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия

<sup>2</sup>Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: apeksimov@mirea.ru

*Рассматривается влияние активных и инактивных разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров. Установлены зависимости, описывающие влияние на усадку, кинетику нарастания и максимальный уровень напряжений содержания разбавителей и температуры отверждения эпоксидных олигомеров. Введение до ~20% активных разбавителей (ДЭГ-1 и СО-3) в систему на основе эпоксидных олигомеров приводит к снижению вязкости в ~3 раза, улучшению качества пропитки волокнистых наполнителей, увеличению усадки (на ~2,5%) и уменьшению остаточных напряжений в ~6 раз в результате увеличения подвижности сегментов полимерной цепи в трехмерной сетке, а также к снижению температуры стеклования не более чем ~20°C.*

**Ключевые слова:** матрица, разбавитель, эпоксидная смола, обобщенные параметры структуры.

## **THE INFLUENCE OF DILUENTS ON THE KINETICS OF VOLUME SHRINKAGE AND STRESS UPON CURING OF EPOXY OLIGOMERS**

**A.N. Trofimov<sup>1</sup>, N.V. Apeksimov<sup>2,@</sup>, I.D. Simonov-Emelyanov<sup>2</sup>,  
Yu.S. Prokhorova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>JSC "NPO Stekloplastik", Moscow region, 141551 Russia

<sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: apeksimov@mirea.ru

*It is known that for decrease in viscosity polymeric binding on the basis of epoxy oligomers in their composition injecting solvents of the different nature and thermodynamic compatibility. In this paper the dependences describing influence on shrinkage, kinetics of increase and maximum level of strains from diluents content and temperature of curing of epoxy oligomers are established. Introduction about 20 % of the active diluents (DEG-1 and SO-3) in system on the basis of epoxy oligomers leads to decrease in viscosity in ~3 times, to improvement of imbibition quality of fibrous fillers, increase of volume contraction (on ~2.5. %) and decrease in residual stresses in ~6 times as a result of increase of mobility of pieces of a polymeric chain in a three-dimensional grid, and also to decrease in glass transition temperature no more than ~20°C.*

**Keywords:** epoxy resin, diluents, generalized structure parameters.

### **Введение**

Для снижения вязкости полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров в их состав вводят растворители разной природы и термодинамической совместимости [1].

Введение активных и инактивных растворителей может приводить к изменению структуры отвержденного эпоксидного полимера, что оказывает влияние на объемную усадку и остаточные напряжения, возникающие при отверждении.

В работе [2] приведены данные о влиянии на уровень и кинетику роста остаточных напряжений молекулярных характеристик, начальной и вторичной гетерогенности, а также конверсии функциональных групп и кинетики усадки при отверждении эпоксидиановых олигомеров (ЭДО). Ранее было установлено, что резкое снижение уровня усадки и остаточных напряжений наблюдается при возрастании содержания ассоциатов ( $\phi_{acc}$ ) с 5 до 20% об., в связи с началом формирования в объеме ЭДО с  $MM_{cp} \approx 450$  г/моль квазинепрерывного «каркаса» из ассоциатов при  $\phi_{acc} \sim 25.5\%$  об. (для кубической упаковки).

Для исследования влияния разбавителей на кинетику изменения объемных усадок и напряжений при отверждении целесообразно использовать ЭДО с  $MM_{cp}$  не менее 400–450 г/моль, характеризующийся наибольшей стабильностью свойств.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе ЭДО марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84,  $MM_{cp} \sim 405$  г/моль) и жидкого алифатического отвердителя аминного типа – триэтилентетрамина (ТЭТА) (фирма «Dow Chemical»). Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для регулирования вязкости композиции на основе ЭДО использовали инактивные (толуол, ГОСТ 5789-78) и активные (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля марки ДЭГ-1, ТУ 2225-027-00203306-97) и СО-3 (модифицированный ДЭГ-1) разбавители.

Кинетику объемной усадки при отверждении ЭО исследовали методом дилатометрии с использованием разборного стеклянного дилатометра с градуиро-

ванным капилляром. Исследование проводили при ступенчатом режиме отверждения ЭО по методике, описанной в работе [3], где каждая ступень представляла собой изотермический процесс с заданной температурой и временем выдержки. В данной работе был использован режим: 25°C – 24 ч, 50°C – 6 ч и 80°C – 4 ч. Это позволило получить образцы на основе ЭО с аминными отвердителями со степенью конверсии до 98%.

Для исследования кинетики нарастания и определения уровня остаточных напряжений ( $\sigma$ ) использовали консольный метод (ГОСТ 13036-67). Кинетику нарастания напряжений в ходе отверждения ЭДО исследовали методом консольного изгиба с использованием подложек из алюмоборосиликатного стекла размером 100×15×0.35 мм в изотермическом режиме отверждения ЭДО при 25°C в течение 24 ч. Стеклянные пластины моделировали системы на основе стеклянных волокон и полимерных связующих.

### Результаты и их обсуждение

Одной из основных технологических характеристик процесса формования изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является величина вязкости связующего, которая определяет технологичность, качество пропитки волокнистых наполнителей, выбор метода переработки и свойства ПКМ [4].

Как видно из данных табл. 1, инактивный разбавитель (толуол) в наибольшей степени снижает вязкость ЭДО (почти в 8 раз). Активные разбавители ДЭГ-1 и СО-3, несмотря на разницу в значениях их исходной вязкости, снижают вязкость системы примерно с одинаковой эффективностью (приблизительно в 3 раза).

Таблица 1. Вязкость ЭД-20 (Па·с) с различными разбавителями

Разбавитель	Содержание разбавителя, % об.					
	0	5	10	15	20	100
Толуол	16.0	9.60	5.76	3.46	2.07	0.0006
ДЭГ-1	16.0	12.2	9.3	7.1	5.40	0.07
СО-3	16.0	12.10	9.15	6.9	5.24	0.06

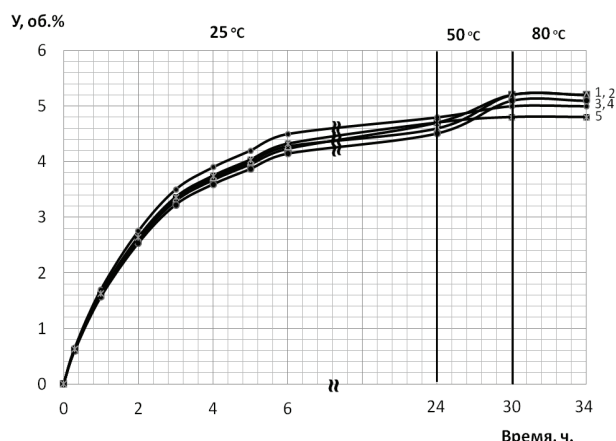
Так как разбавители термодинамически совместимы с ЭДО, то композиции не расслаиваются и не проявляют свойств опалесценции. Однако, при их введении в композицию более 20% об. наблюдается снижение показателей комплекса физико-механических характеристик отвержденных систем, что необходимо учитывать при создании низковязких компандов на основе ЭДО.

Следует отметить, что введение разбавителей в ЭДО приводит к изменению структуры отвержденного полимера. Так, инактивные разбавители изменяют его физическую структуру, не вступая с ним в химические взаимодействия, а введение активных

разбавителей приводит к перестройке молекулярной структуры ЭДО и изменению ее Ван-дер-Ваальсова объема, сокращение которого при отверждении вызывает усадку композиции на основе ЭДО [5].

Усадка является важной технологической характеристикой, влияющей на формирование комплекса свойств изделий из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, однако в научно-технической литературе недостаточно данных о кинетике изменения объемной усадки при отверждении.

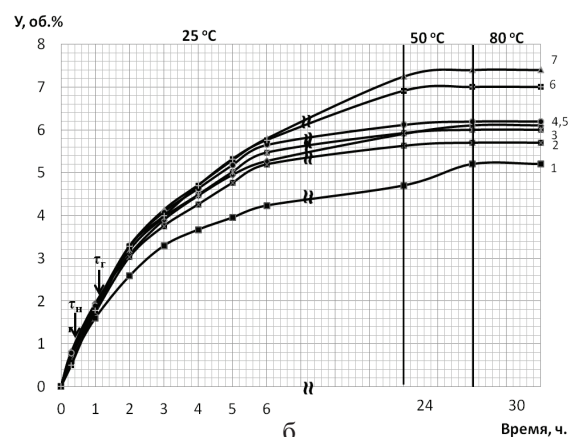
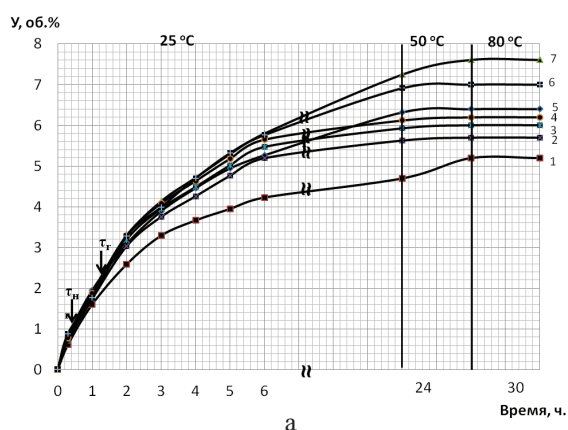
На рис. 1 приведены зависимости кинетики усадки ( $U$ ) ЭД-20 при отверждении аминным отвер-



**Рис. 1.** Кинетические кривые усадки композиции ЭД-20 + ТЭТА с разным содержанием инактивного разбавителя – толуола (% об.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20.

дителем и введении инактивного растворителя (толуол) в различных концентрациях.

Введение в ЭД-20 толуола приводит к незначительному снижению конечной усадки (не более чем



**Рис. 2.** Кинетические кривые усадки системы ЭД-20 + ТЭТА с разбавителями ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б) при разном их содержании (% об.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 50; 7 – 100.

Скорость нарастания и величины конечной усадки ( $U_k$ ) для всех исследованных систем с введением активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3 возрастают на 15–30% по сравнению с исходной ЭД-20 (рис. 3).

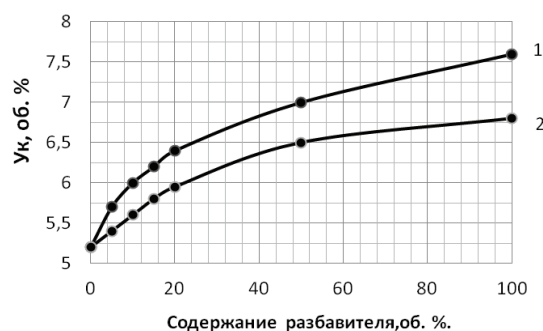
Зависимость, представленная на рис. 3 (кривая 1), иллюстрирует изменение конечной усадки ЭД-20 с увеличением содержания ДЭГ-1. ДЭГ-1 практически не оказывает влияния на кинетику отверждения композиции на начальных стадиях. При введении 20% об. ДЭГ-1 в ЭД-20 конечная усадка возрастает в 1.34 раза по сравнению с усадкой ЭД-20 без разбавителя, что будет влиять на параметры структуры при отверждении.

Активный разбавитель марки СО-3 является модифицированным продуктом ДЭГ-1, и его влияние

на 0.5% об.) и практически не влияет на кинетику процесса. Существенным недостатком использования инактивных разбавителей является необходимость их удаления из объема связующего в процессе сушки и отверждения ЭДО с образованием микродефектов и пор, снижающих прочность композиционного материала [6].

Активные разбавители хорошо совмещаются с ЭДО и содержат в своей химической структуре функциональные эпоксидные группы, что позволяет им, в отличие от инактивных разбавителей, встраиваться в структуру отвержденного полимера с образованием химических связей. Следует отметить, что системы ЭД-20 + ДЭГ-1 и ЭД-20 + СО-3 не расслаиваются как до, так и в процессе отверждения, что указывает на хорошую термодинамическую совместимость исходных компонентов и включение молекул разбавителя в химическую трехмерную структуру полимерной матрицы.

На рис. 2 приведены зависимости кинетики усадки ЭД-20 при разном содержании активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3.

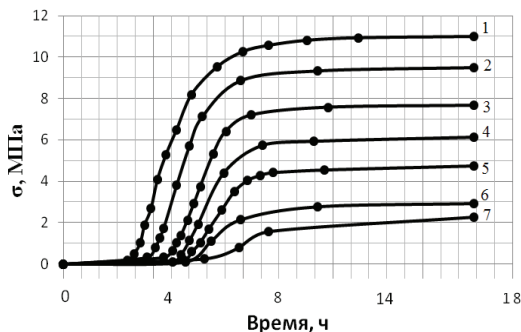


**Рис. 3.** Зависимость конечной усадки ( $U_k$ ) при отверждении ЭД-20 с активными разбавителями ДЭГ-1(1) и СО-3(2) от их содержания.

на кинетику усадки и конечную усадку практически идентично влиянию ДЭГ-1 (рис. 3, кривая 2). При введении 20% об. СО-3 конечная усадка ЭД-20 возрастает в 1.31 раза. Следует отметить, что образец отвержденного СО-3 был более эластичен, чем ДЭГ-1.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что применение активных разбавителей, таких как ДЭГ-1 и СО-3, для регулирования вязкости ЭДО в больших концентрациях (более 20% об.) нецелесообразно. Снижая вязкость примерно в 3 раза, они повышают усадку в 1.30 раза в сравнении с исходной, что может сопровождаться ростом остаточных напряжений и снижением показателей комплекса физико-механических характеристик. Однако выбранные разбавители являются также эластификаторами. В результате при их использовании увеличивается молекулярная подвижность, что приводит к ускорению релаксационных процессов в формирующейся при отверждении химической сетке межмолекулярных связей, и остаточные напряжения снижаются.

На рис. 4 приведены зависимости, иллюстрирующие нарастание остаточных напряжений при отверждении для системы ЭДО марки ЭД-20 + ТЭТА с различным содержанием ДЭГ-1 при температуре 25°C. Зависимости, полученные при других температурах (50, 70 и 100°C) имеют аналогичный вид.



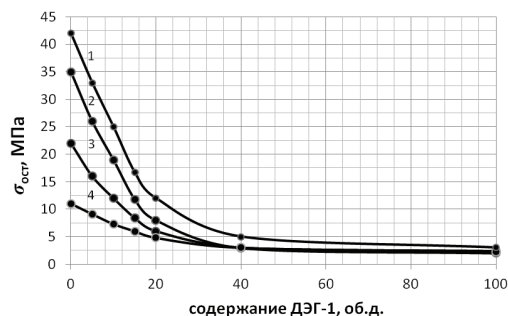
**Рис. 4.** Кинетика нарастания напряжений при 25°C в системе ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 (2-7) при отверждении от содержания ДЭГ-1 (% об.): 2 – 0; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 40.

Кинетические зависимости нарастания остаточных напряжений смесей ЭД-20 с ДЭГ-1 имеют S-образный вид и по характеру не отличаются от кривых, полученных для немодифицированных ЭДО. В зависимости от содержания разбавителя в системе ЭДО при отверждении возникают напряжения от 2.0 до 12.4 МПа (при 25°C), что составляет от 1.0 до 11.0% от прочности эпоксидного полимера.

При повышении температуры, как и в случае с немодифицированными ЭДО, уровень напряжений возрастает. Однако и в этом случае эластификатор

ДЭГ-1 эффективно снижает остаточные напряжения в ЭДО. Так, при температуре отверждения 100°C напряжение снижается с 42 до 2.3 МПа.

На рис. 5 представлены обобщенные зависимости максимальных остаточных напряжений в композиции ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 от содержания разбавителя ДЭГ-1 при разных температурах.



**Рис. 5.** Кривые изменения остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ) в системе ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 при различных температурах отверждения, °C: 1 – 100; 2 – 70; 3 – 50; 4 – 25.

Конечная усадка ( $Y_k$ ) при отверждении композиций ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 за 24 ч при 30°C изменяется от 5.1 до 7.0 % об., при этом напряжения снижаются с 11.0 до 2.0 МПа.

При всех температурах зависимости максимальных остаточных напряжений композиций ЭД-20 с активным разбавителем имеют перегиб в области его содержания около 20% об., а затем фактически стабилизируются при значении около 2 МПа.

Однако следует отметить, что увеличение содержания разбавителя до 40% об. и более приводит к снижению температуры стеклования (теплостойкости) на 30°C, о чем свидетельствуют данные ДСК (рис. 6).

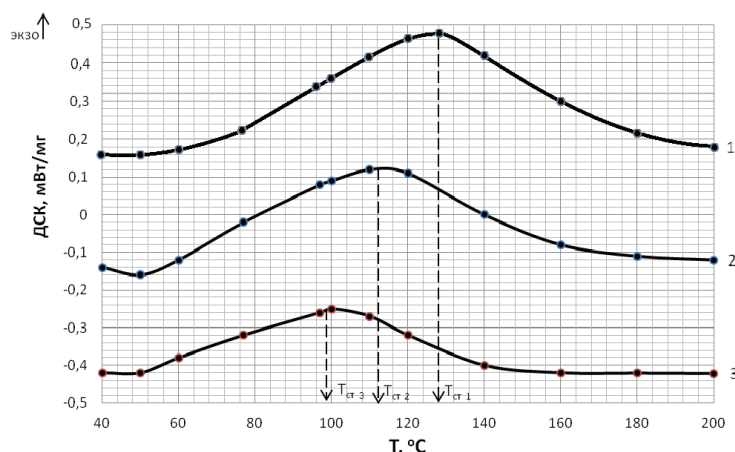
Введение до 20% об. активных разбавителей (ДЭГ-1 и СО-3) в систему на основе ЭДО приводит к снижению вязкости до 3 раз, улучшению качества пропитки волокнистых наполнителей, повышению объемной усадки не более чем на 2.5% об. и снижению остаточных напряжений до 5 раз в результате возрастания молекулярной подвижности, одновременно  $T_{ст}$  снижается менее чем на 20°C.

### Закключение

На основании данных термомеханического анализа, а также исследований кинетики усадки и остаточных напряжений, возникающих при отверждении, можно заключить, что оптимальная концентрация активного разбавителя ДЭГ-1 в композиции на основе ЭДО с аминным отвердителем составляет ~ 10-20% об.

*Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы получения новых нанонесителей и материалов».*





**Рис. 6.** Термограммы ДСК для систем ЭД-20 + ТЭТА + разбавитель ДЭГ-1, отвержденных при 130°C, при содержании ДЭГ-1, % об.: 0 (1), 10 (2) и 40 (3).

### Список литературы:

### References:

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Шулаев Н.С. // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 2. С. 23–27.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
4. Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. // Пластические массы. 2010. № 9. С. 35–39.
5. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК«Дом печати», 2004. 446 с.

1. Handbook of composite materials: In 2 vol. / Ed. J. Lubin; Trans. from English. A.B. Geller, M. Gelmont; Ed. B.E. Geller. M.: Mashinostroenie Publ., 1988. 448 p. (in Russ.).
2. Simonov-Emelyanov I.D., Trofimov A.N., Apeksimov N.V., Shulaev N.S. Klei. Germetiki. Tekhnologii (Adhesives. Sealants. Technologies). 2015. № 2. P. 23–27. (in Russ.).
3. Simonov-Emelyanov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homyakov A.K. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2011. T. 6. № 4. P. 89–92. (in Russ.).
4. Mezhevikskii S.M., Irzhak V.I. Chemical Physics of Oligomers Curing. Moscow: Nauka Publ., 2008. 269 p. (in Russ.).
5. Kandyrin L.B., Samatadze A.I., Surikov P.V., Kuleznev V.N. Plasticheskiye massi (Plastics). 2010. № 9. P. 35–39. (in Russ.).
6. Khozin V.G. Strengthening of Epoxy Polymers. Kazan: PIK "Printing House", 2004. 446 p. (in Russ.).